

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 748 031

②1 N° d'enregistrement national : 96 05527

⑤1 Int Cl⁶ : C 11 B 9/02

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29.04.96.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 31.10.97 Bulletin 97/44.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : LUU BENG — FR, DOCK JEAN —
FR, PAGNI ALEXANDRE — FR et PECHDO JEAN —
FR.

⑦2 Inventeur(s) :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 HYDROSOLUBILISATION REVERSIBLE DES HUILES ESSENTIELLES PAR DES COMPLEXANTS DOUX.

⑤7 Les monosaccharides comme le galactose, le man-
nose, le glucose, le ribose, le saccharose et surtout leurs
produits de réduction comme le galactitol (ou dulcitol), le
mannitol, le glucitol (ou sorbitol), le ribitol, l'inositol et les di-
saccharides comme le sucrose, le lactose ou le maltose et
surtout leurs produits de réduction complexent parfaite-
ment les composés lipidiques et en particulier les compo-
sés terpéniques. Cette complexation se fait, si besoin est,
en présence d'une certaine quantité de détergents anioni-
ques. Cette technique est utilisée pour hydrosolubiliser des
huiles essentielles et donne naissance à des complexes
parfaitement solubles en milieu aqueux. Les solutions,
même très diluées (1% à 0,1% en huiles essentielles)
conservent les pouvoirs odorants des essences de départ.
Elles conservent aussi plusieurs de leurs autres activités
biologiques comme les propriétés antiseptiques, antibacté-
riennes et insecticides.

FR 2 748 031 - A1



Best Available Copy

La présente invention décrit un procédé d'hydrosolubilisation d'huiles essentielles et, de façon générale, de composés lipidiques de faible poids moléculaire comme les alcools, les aldéhydes et les cétones des composés hydrocarbonés.

Il est connu que les huiles essentielles sont faiblement solubles en milieu aqueux. Ce manque de support de véhicule limite leur efficacité et leur utilisation.

Pour palier à ce défaut, l'emploi de cosolvants organiques a souvent été préconisé. Ce procédé est satisfaisant sur les plans physicochimique et biologique puisque les solutions aqueuses obtenues sont parfaitement limpides et que leurs propriétés olfactives sont conservées. Cependant, il est limitatif car il nécessite de grandes quantités de solvants organiques, ce qui limite sa dispersibilité dans l'eau et rend son utilisation difficile à grande échelle. Il ne peut être utilisé pour le traitement de l'eau et de l'air. De plus, il est peu économique.

Un second procédé fort connu consiste à encapsuler les molécules d'huiles essentielles dans des micelles ou des liposomes. L'emploi de détergents appropriés permet la préparation de membranes artificielles parfaitement solubles en milieu aqueux et capables d'emmagasiner les molécules lipidiques comme celles des huiles essentielles. Ce procédé, parfaitement valable, est limité par la stabilité de ces membranes artificielles. En effet, au cours d'un stockage long, d'une variation de température importante ou d'un changements de conditions physicochimiques, ces membranes se détériorent, rendant la solution aqueuse difficilement utilisable.

Un procédé plus récent préconise l'utilisation de complexants tels que les cyclodextrines (M. Allegre et A. Deratini, Agro-Food-Ind Hi Tech 1994, 5, 9-17) ou d'amidons (K. Eskins et al. Brevet US 94-233 173). Ce sont des molécules de grande taille : les cyclodextrines contiennent une dizaine d'unités de glucose; tandis que les amidons sont des polysaccharides formés d'enchaînement d'un grand nombre d'oses. Elles complexent les molécules des huiles essentielles dans les cavités qu'elles créent et sont parfaitement solubles en milieu aqueux. Ces complexants interagissent fortement avec les molécules des huiles essentielles. Les solutions aqueuses obtenues sont parfaitement stables, mais n'exercent qu'imparfaitement leur pouvoir olfactif.

Une variante de cette dernière méthode utilise des polysaccharides de composés terpéniques d'origine naturelle. Ces saponines sont aussi capables d'hydrosolubiliser des huiles essentielles, probablement par le même phénomène que celui induit par les amidons (F. Murakani, Brevet J.P. 85-108270).

La présente invention décrit un nouveau procédé qui permet une parfaite solubilisation des huiles essentielles en milieu aqueux. Ce procédé est basé sur l'utilisation de complexants ou de solubilisants faibles. Il s'agit de carbohydrates de faible poids moléculaires contenant 1 à 2 unités d'oses. Les composés que nous conseillons sont: le galactose, le mannose, le glucose

le ribose, le saccharose et surtout leurs produits de réduction comme le galactitol (ou dulcitol), le mannitol, le glucitol (ou sorbitol) le ribitol, l'inositol et les disaccharides comme le sucrose, le lactose ou le maltose. ainsi que leurs produits de réduction Ils solubilisent toute une variété de lipides tels que les vitamines et les huiles essentielles en donnant naissance à des
 5 complexes solubles en toute proportion en milieu aqueux. Ces complexes carbohydrates-huiles essentielles sont liés par des liaisons de caractère très faible. Ils sont en équilibre constant avec les composés dont ils sont issus. Mais ils libèrent de petites quantités d'huiles essentielles de façon continue et pendant de longue période. Il est remarquable que ces petites quantités d'huiles essentielles libérées soit capables d'exercer fidèlement le pouvoir olfactif
 10 ainsi que plusieurs autres activités biologiques des huiles essentielles de départ.

Du fait du faible pouvoir complexant de ces carbohydrates modifiés ou non-modifié, dans la pratique, nous ajoutons dans des conditions parfaitement contrôlées une petite quantité de détergents afin de favoriser et surtout d'accélérer la formation de ces complexes. Ces détergents sont généralement de type anionique, par exemple des sels métalliques des sulfates
 15 ou des sulfonates résultant de l'action des alcools hydrocarbonés à longue chaîne sur l'acide sulfurique ou l'acide sulfonique. Ils peuvent aussi être des savons alcalins d'acides gras d'origine naturelle ou synthétique, par exemple les savons sodiques d'acides stéariques ou des extraits du noyau de palme ou de coprah. Mais leur présence n'a pas un caractère obligatoire.

L'utilisation conjointe de détergents anioniques et non-anioniques pour
 20 hydrosolubiliser les huiles essentielles ou d'autres composés lipidiques, a déjà été décrite (B. John Martin et al., Brevet EP92304923 et A.V. Chevrier, Brevet FRA 2-372226). Des micro-émulsions solubles en milieu aqueux ont été obtenues. Dans de telles préparations, la teneur en huiles essentielles est généralement faible, mais elle peut atteindre 40%. Et les détergents non-ioniques utilisés sont des alcools éthoxylés, c'est-à-dire des éthers de poids moléculaire
 25 très variable mais souvent élevé.

Un procédé utilisant des solubilisants non-ioniques seuls pour hydrosolubiliser les huiles essentielles est aussi connu. Ces solvants non-ioniques sont :

- soit des acides gras éthoxylés de structure ascz particulière (K. Ludwig et al. Pollela: Thuszcze, Sroolki, Piorace, Kosmet. 1983, 21, 187-91),
- 30 • soit des dérivés de polyéthylèneglycols comme des esters de l'acide glycérique de ces glycols (K. Thoma et G. Pfaff, Parfum Flavor 1978, 2, 27-28),
- soit des polyéthylèneglycols ou des polypropylèneglycols de tailles variables (C.S. Slavticheff et S.R. Barrow, Brevet US93-99879).

La particularité de notre invention est l'emploi de composés possédant un faible
 35 pouvoir de complexation des composés terpéniques. Il s'agit de carbohydrates de poids

moléculaire faible, généralement inférieur à 200 unités de masse, pouvant atteindre au maximum 400 unités de masse.

Ce sont généralement des monosaccharides ou disaccharides réduits dont les plus représentatifs sont le galactitol, le mannitol, le sorbitol, le ribitol ou l'inositol (cf Tableau 1 en annexe). Dans certains cas, ces composés peuvent également être des composés de réduction du sucrose, du lactose ou du maltose. En mélangeant les huiles essentielles avec ces monosaccharides réduits ou non réduits en proportion égale et si besoin est, en présence de détergents anioniques (cf Tableau 2 en annexe), nous avons obtenu des complexes parfaitement stables et solubles dans l'eau en toute proportion. Pour les disaccharides réduits, nous mélangeons 2 parts de disaccharides pour 1 part d'huile essentielle. Ces solutions aqueuses conservent intégralement leur propriétés olfactives pendant des mois.

Malgré leur faible pouvoir de complexation, les carbohydrates utilisés dans la présente invention sont capables d'hydrosolubiliser de nombreuses huiles essentielles et même des mélanges d'une dizaine d'huiles essentielles. Ils sont aussi capables d'hydrosolubiliser des composés lipidiques variés comme le cholestérol ou des vitamines.

Les exemples non-limitatifs permettant aux spécialistes de mieux connaître les paramètres de mise en oeuvre de l'invention sont les suivants:

Exemple 1 : Hydrosolubilisation d'un mélange de 8 huiles essentielles

Dans une enceinte en acier inoxydable ou en porcelaine, on ajoute avec précaution et tout en agitant régulièrement :

- 10 kg de lauryl ether de sulfate de sodium en solution (détergent anionique),
- 20 kg de monosaccharide réduit (galactitol, mannitol ou sorbitol) en solution,
- 20 kg d'un mélange de huit huiles essentielles en proportion égale (Cyprès, Sariette, Pin, Girofle, Menthe, Eucalyptus, Romarin et Thym).

L'agitation par malaxage est poursuivie pendant 30 min. à 2h, de préférence 1h et la température est maintenue entre 25°C et 35°C, de préférence 30°C, pendant toute la durée de la réaction. On laisse ensuite reposer et mûrir la préparation pendant 12 à 48h, de préférence 24h. On obtient alors 50 kg d'un liquide visqueux de couleur jaunâtre. On ajoute alors de l'eau dans une proportion de 1 à 10 en poids. Cette solution est laissée au repos durant plusieurs jours. Puis on dilue cette solution mère afin d'obtenir des solutions à 1% ou 0.1% en huiles essentielles. Ces solutions diluées sont parfaitement limpides, leur pH est neutre. Elles possèdent les propriétés olfactives et plusieurs autres propriétés biologiques du mélange initial des huit huiles essentielles.

Exemple 2 : Hydrosolubilisation de l'huile essentielle d'Eucalyptus

Les mêmes opérations sont réalisées avec 5 kg de détergents anioniques, 40 kg d'une solution de maltose réduit et 20 kg d'huile essentielle d'Eucalyptus. On obtient alors 65 kg d'un liquide jaunâtre, miscible dans l'eau en toute proportion.

Les solutions aqueuses décrites dans la présente invention sont parfaitement neutres, leur pH est de 7. Aucune toxicité n'a été décelée jusqu'à présent et elles sont ininflammables. Ce protocole permet de désodoriser et de désinfecter.

5 Les solutions aqueuses sont capables de détruire des odeurs nauséabondes, dues à la putréfaction. Cette propriété est due au renforcement de la réactivité des groupements chimiques déjà présents dans l'huile essentielle par suite de notre technique d'hydrosolubilisation. Il est en effet connu que la fonction aldéhyde est capable de fixer des groupements soufrés ou aminés responsables de la plupart des mauvaises odeurs.

Les solutions obtenues sont d'efficaces désinfectants. Elles sont particulièrement
10 actives sur les bacilles Gram négatif.

ANNEXE

Tableau 1

Efficacité des divers carbohydrates pour hydrosolubiliser des huiles essentielles

1	Monosaccharides (galactose, glucose, mannose)	X
2	Monosaccharides réduits galactitol mannitol sorbitol ribitol inositol	XXXX XXXX XXXX XXX XXX
3	Disaccharides	X
4	Disaccharides réduits	XX

X Faible efficacité
 XX Efficacité moyenne
 XXX Bonne efficacité
 XXXX Très bonne efficacité

Tableau 2

Efficacité comparée des différentes proportions d'huiles essentielles de monosaccharides réduits et de détergent anioniques pour hydrosolubiliser des huiles essentielles

Huiles essentielles	0,5	1	1	1	1	2	2
Monosaccharides réduits	1	1	1	1	1	1	1
Détergents anioniques	1,5	1,5	1	0,5	0,1	0,5	1
Efficacité comparée	XX	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX	XXX	XX

X Faible efficacité
 XX Efficacité moyenne
 XXX Bonne efficacité
 XXXX Très bonne efficacité

Revendications

- 1) Procédé d'hydrosolubilisation des huiles essentielles caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger des huiles essentielles à un monosaccharide ou un disaccharide réduits, à agiter le mélange par malaxage, à laisser reposer le dit mélange, à diluer le mélange obtenu à l'eau dans un rapport de 1 à 10 pour obtenir une solution mère, à diluer une nouvelle fois la solution mère de façon
5 à obtenir une solution aqueuse contenant 1 à 0,1% d'huiles essentielles
- 2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le monosaccharide réduit est un galactitol, un mannitol, un sorbitol ou un ribitol.
- 3) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un disaccharide comme le sucrose, le lactose, le maltose ou leur produit de réduction.
- 10 4) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'un détergent anionique est ajouté au mélange préalable d'huiles essentielles avec le monosaccharide ou le disaccharide réduit.
- 5) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase de malaxage a une durée de 30 min. à 2 heures, de préférence 1 h.
- 6) Procédé selon la revendication 1 et 5 caractérisé en ce que la phase de repos a une durée de
15 12 h. à 48 h., de préférence 24h.
- 7) Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'on maintient la température du mélange constante entre 25°C et 35°C, de préférence à 30°C, durant la période de repos.
- 8) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les
20 proportions d'huiles essentielles et des monosaccharides réduits sont en proportion de 1 à 1.
- 9) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les proportions d'huiles essentielles et de disaccharides réduits sont en proportion de 1 à 2.
- 10) Utilisation des monosaccharides ou des disaccharides ou de leur produit de réduction comme solubilisants des huiles essentielles.
- 25 11) Utilisation des solutions aqueuses obtenues dans l'une quelconque des revendications précédentes comme agents désodorisants ou désinfectants ou antiseptiques ou antibactériens ou insecticides.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.